



TITLE:

直鎖状高分子合成物質の均一系化学反応に於ける二三の特質に就いて

AUTHOR(S):

堀内, 同保

CITATION:

堀内, 同保. 直鎖状高分子合成物質の均一系化学反応に於ける二三の特質に就いて. 物理化学の進歩 1940, 14(3): 107-116

ISSUE DATE:

1940-06-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46227>

RIGHT:

直鎖状高分子合成物質の均一系化学反応に於ける 二. 三の特質に就いて

堀 内 同 保

I 緒 言

古典的な有機化学的方法や X 線の証明によつて単一な基礎分子が鎖状に長い連鎖を形成すると考へられる一群の天然物に關する反應動力學的なデータは可成りの分量積まれて來た。併し其等の天然物の基礎分子が例へば纖維系に於て d-glucose であることは立證出來ても其等が特に溶液内に於て如何に結合し如何に行動するかに就いて適確に答へる事が出来なかつたので其の間に假設的なものの對立が見られることが一再でなかつた。例へば纖維素に對する Nägeli, Frey-Wyssling, Meyer, Mark, Kratky 等のミセル説に對し單離した長い糸條分子が少くとも溶液中には存在するといふ。H. Staudinger 等の考へ方の對立は著名な事實である。

加之試料天然物の純度の問題、試料による各種の物理化学的性質の差異の問題、總ての測定値例へば分子量は其等の少しづつ相異なる多數の値の統計的平均値に過ぎぬといふ様な反應速度論の良く開拓せられた分野には存在しなかつた難點のために、互の主張は獨善的のものとして排撃せられ勝であつた。

茲に天然物のモデルに對する要求を生じ純粹な合成物の反應速度の研究が行はれるに至り此の傾向は最近の有機化学の進展によつて各種の重合體が入手可能となつた關係によつて一層刺激せられた感がある。この様な重合體を生成する重合反應の研究も甚だ興味あるものであるが本稿は特に既に重合した合成物の均一系に於ける反應速度考察上の二、三のポイントについての拙い筆者のメモの整理に止めたいと思ふ。

II 重合度の問題

上記の様な高分子化合物の物理化学的諸性質の考察に當つて最も本質的なものは重合度に關する考慮でなければならぬ。さて重合乃至は重合度の定義であるが之は W. H. Carothers¹⁾も述べた様に一般的常識的な定義が存在し來つたのであるが彼が採用するものは無數に多くの類似の分子が結合して一つの分子を作る如き任意の化学的結合を重合と云ひ之に關與する基礎分子の員數を重合度と呼ぶのである。本稿に於ても差支へなき限り彼の定義に従つておく。高分子化合物の中で最も多く且つ重要な高重合體は構造的にその分子が反復せる單位から作られた長い連鎖であるものであつてその様な單位の性質及び數(重合度)は分子の性質を決定する。末端の原子價は互に連結して環式構造をなすか又は一價の原子に依つて満たされて居るかも知れないがこの連鎖が開かれて居ようが閉されて居ようが之等を鎖状重合體と呼ぶのである。(この末端基の問題に關する記述は本稿からは省略した。)

この様な特色を有する重合體の化学反應に於ける一般の舉動を特徴づけるといふ事は至難の業である事は言を俟たない處であるが茲に現はれる二、三の特殊性に關し既に行はれた研究結果に注目をしておく事は無駄な事でもない様に思はれる。先づ反應速度と重合度との關係を考察しよう。

(a) 解重合反応

重合體に起る化学反應中には之によつてその重合度の低下する場合が多い。この様な場合反應形式についての先人の考察は J. Löbbering²⁾ によつて総められて居る所である。

(1) モノマーとポリマーとの間の平衡

A. Skrabal³⁾ の考へによれば簡単に $M \rightleftharpoons P$ (茲に M はモノマー, P はポリマー) で示される重合過程に於てはしばしば平衡の移轉や反應の一方側からのみ到達可能な平衡を取扱はねばならぬ事がある。即ちモノマーから出發するかポリマーから出發するかによつて必ずしも同一の狀態に到達するとは限らず敢て之を“一方側からのみ到達可能な平衡”と呼び Guldberg の唱へたものと區別するのである。

斯の様な一方側からのみ到達可能な平衡に於ては、一方の側から豫期された反應が起らないか或は非常に緩かに進行するのであつて、この様な場合には Guldberg の唱へた反應動力學は適用されなくなる。A. Skrabal は此の様な場合にも適合する一般的な動力學を創始したのであつて之は熱力學的 second 定律に何等矛盾するものではない。²⁾ Skrabal の記する所によれば可逆反應の各々の速度係数は其の反應の方向によつて定まり、或方向から出發した時 k_1 及び k_2 , 其の逆方向には λ_1 及び λ_2 とすれば、熱力學的根據から次式が成立せねばならぬ。

$$k_1/k_2 = \lambda_1/\lambda_2 = K.$$

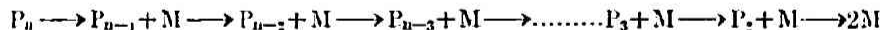
茲に K は熱力學的な平衡恒數である $k_1 = \lambda_1$, $k_2 = \lambda_2$ なる特殊の場合が Guldberg の動力學である。又 $\lambda_1 = 0$, $\lambda_2 = 0$ なる場合が一方的な平衡に到達する化学反應であるといふ。

上式は一定溫度に關するものであるが溫度と K との關係は van't Hoff によつて $d \ln K / dT = Q/RT^2$, 即ち $d \ln (k_1/k_2) / dT = Q/RT^2$ となる。

又正及び逆反應が次數を異にする場合や大きい濃度のために反應媒體が物理的性質を變ずる様な場合には濃度の影響は特に強く現はれる。即ち恒數 K, k_1 , 及び k_2 は溫度及び媒質に關係する。

(2) 中間體を生ずる反應

解重合反應には階段的に進行するものが少くない。主原子價の連鎖が順次に分裂してモノマーを分離するものと考へればこの様な過程は次の如くに示される。

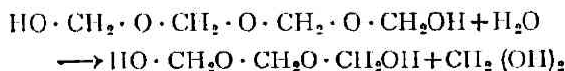


この様な反應が例へば水素イオンによる觸媒作用によつて行はれ殆んど一次の速度恒數を以て示し得る事は周知の如くである。

溶液内に於ける解重合反應は其の物理的性質例へば旋光度、屈折率、粘度等々の變化を觀測する事によつて追求せられるのであつて フォルムアルデヒド 水溶液の解重合反應に對し M. Wadano, K. Trogus 及び K. Hess は干涉計を使用し、A. Skrabal, R. Leutner は膨脹計を使用して測定を行つて居る。兩測定値とも反應は綜合的に書けば

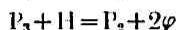
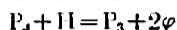


となる反應を時間的に追求して居るのであるが、其の階段的機構は次の如くなることを示す。





之を次の如き記號で書き換へる



茲に P_4 ; P_3 ; P_2 はテトラ, トリ及びダイマーの分子を示す. a, b, c , を夫々の初濃度とし H は反應する水或は酸の分子, ϕ は一つの末端基 (此の場合新に生じた二つの OH 基) に比例する物理量の變化とし ϕ_A, ϕ_t, ϕ_E を夫々初め, 時間 t 後及び最後の溶液の物理的性質とすれば最初の物質及び中間物質の濃度は

$$P_4 = a - x_1$$

$$P_3 = a - x_1 - x_2$$

$$P_2 = c + x_2 - x_3$$

反應の全變化は $X = x_1 + x_2 + x_3$ である.

茲に x_1, x_2, x_3 は夫々 2ϕ 或は新に生じた末端基に對應すべきものである. 或物理的性質の變化によつて追求せられる全反應は次の綜合反應速度式によつて示される.

$$d\phi/dt = k_1(a - x_1) + k_2(b + x_1 - x_2) + k_3(c + x_2 - x_3)$$

今 $k_1 : k_2 : k_3 = 3 : 2 : 1$ の様な簡単な關係が成立するときは上式は簡単な一次反應式

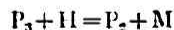
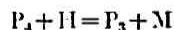
$$d\phi/dt = k[(3a + 2b + c) - \phi]$$

となる. 即ち

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\phi_A - \phi_E}{\phi_t - \phi_E}$$

であり之の k は解重合反應の綜合的恒數である.

上の反應に於てはモノマーのフォルムアルデヒドと P_3 及び P_2 の末端基の増加に比例すると考へられる物理的諸性質の變化の追求が行はれたのであるが一方生成するモノマーを分析的に定量することが可能な場合がある. この場合には



反應の進行中に於ては上と同様にして

$$P_4 = a - x_1$$

$$P_3 = b + x_1 - x_2$$

$$P_2 = c - x_3 + x_2$$

全變化量 $X = x_1 + x_2 + 2x_3$ に對して

$$dx/dt = k_1(a - x_1) + k_2(b + x_1 - x_2) + 2k_3(c + x_2 - x_3)$$

今若し $k_1 : k_2 : k_3 = 4 : 2 : 1$

が成立するならば反應速度は

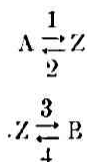
$$dx/dt = k_1[(4a+3b+2c)-x]$$

に依て與へられる。

この様な式が如何なる程度迄階段的解重合反應の考察に役立つかは K. Freudenberg,⁶⁾ M. Wadano, K. Trogus 及び K. Hess,⁷⁾ A. Skrabal⁸⁾ 及び R. Leutner,⁹⁾ J. Löbering 及び A. Fleischmann の多數の研究結果について吟味することが出来る。

上の様な反應が普通の階段反應と相違する點としてはこの場合には各階段毎に分析によつて捕へ得る最終生成物を生ずる點が指摘せられて居る。反之、普通の階段反應は個々の反應が完全に済んでから最終生成物を生ずるのであつて中間物は極めて少量だけ化学分析を免れる程存在するに過ぎないのである。

さて上の反應は放射能物質の分解の如く個々の反應が非可逆な場合の特殊例であつたが一般の場合については各基礎的反應は平衡關係にあつて、最も簡単な場合二つの基礎的平衡反應



から成立するものと考へられる。

A. Skrabal は廣く之等について、綜合反應 (Bruttoreaktion) と各の單元反應 (Urreaktion) (之以上分解する事の不可能な反應) との關係の計算問題は古典化学動力學の立場から正しく解き得ると斷言した。

Skrabal の理論はその理論的取扱ひの簡便のために高分子化合物と云ふには餘りに低い重合度のものに關する事實に基いて立てられて居る傾向はあつても高分子化合物の反應速度が兎も角も一般的な速度論に従つて解決し得る希望を與へたものである事は疑へない。そしてこの場合重合度の問題は考へられる基礎反應の數と直接關聯あるものとなるであらう。

(b) 重合度の變化しない反應

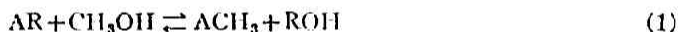
糸條分子の主鎖を形成しない置換基の干與する反應は單一な分子の場合に比べてどの様な變化があるかの問題、其等の反應の速度と重合度の關係等は反應速度の研究上興味あるものであらうが天然物例へば纖維系のエステル化等の不均一反應に就いて僅かに論ぜられたに止まり均一系の反應として純粹な合成物に關する報告例は筆者の多くは接しない所である。

ポリヴィニールアセテートが鹼化せられてポリヴィニールアルコールとなりポリヴィニールアルコールを醋酸化することによつてポリヴィニールアセテートとなす反應は早く Staudinger¹⁰⁾ 等によつて重合度に變化のないものとせられ又最近 W. H. McDowell¹¹⁾ 及び W. O. Kenyon¹²⁾ によつて良く精製せられたものに關しては充分緩徐な條件下に於ては其等の反應によつて重合度の低下しないことが示された。

この反應に關しては李氏¹³⁾等は最近重合度 280 及び 920 のポリヴィニールアセテートのメタノールと水の混合溶液 (大約 60:40) 中で苛性曹達を使用する鹼化反應を行ひポリヴィニールアルコールと醋酸曹達を生ずる反應經過を反應系より取出した試料のアルカリを滴定することによつて追求せられ 20°C 及び 40°C に於て二次反應として計算せられた恒數の値を定められた處之はモノヴィニールアセテート、エチルアセートの同一條件に於ける k と實驗

誤差の範囲内で一致することを報告せられた。この事實から長い糸状分子であるポリヴィニールアセテートの分子はアルカリによる鹼化に際しては完全にモノヴィニールアセテートやエチルアセテートの場合と同様に行動し活性化熱のみならず衝突数及び確率的因子を均しくするものであると論ぜられた。試料ポリヴィニールアセテート二種の重合度は 280 及び 920 といふ大差があるにも不拘 k の値は殆んど一致して居ることは注目し得る如くであるが、此等の論文発表の直後 A. Skrabal¹¹⁾ は同誌に一文を寄稿し本反應は 1938 年彼が一般的に論じた高分子化合物の階段反應の理論¹²⁾ から考へて、階段的二次反應の簡單なる式で表されることを述べた。

彼の主張するところによれば第二次のアルコール基を有する多價飽和アルコールの式を與へ得るポリヴィニールアルコールのエステルがエノールエステルである處の單一なヴィニールアセテートと同一の鹼化速度を有するといふことは期待出来ぬことであり彼等の以前の研究によるも單一なヴィニールアセテートのアルカリによる鹼化は平滑な反應を示さずエチルアセテートの 100 倍も早く進行するものであるといふ。此等の不一致の原因としては李氏等の場合は水とメタノールの混合物を媒體としたために生じたメタノールとの “Umesterung” が測定せられたものとなして居る。E. Trommsdorff がポリヴィニールアルコールの製法に關して記する處によるもアルカリ量は計算量の 2% で工業的に充分完全な鹼化を起すことが知られて居る事を引用し李氏の研究せられた過程は “Zweiaktreaktion” であり最初非常に早い反應としてアセテート AR (R はポリヴィニール基) が苛性曹達の接觸作用下に



の如くなり $CH_3OH : ROH$ の比が大きいために平衡は右方に移行して居るとなし次に第二次的に



となるものと述べた。而して李氏等の測定はエステル AR の性質とは無關係なエチルアセテートの鹼化反應であるからその k がエステルの種類に關係なく一致した値を示すことは怪しむに足らぬと云ふ。Skrabal はこの様な研究方法に水とメタノールの混合溶液を使用することは不可であり水とデジオキサン系の系が注意されねばならぬと附言した。然らば非常に早く進む反應(1)は如何なる進行を示すかに關しては彼は何等言及して居らぬので重合度の様な因子がこの反應に如何なる影響があるかを察知することは目下の處不可能である。

(c) 重合度の影響を示唆すべき若干の反應例

上記によつて見るも糸状分子の反應に關する重合度の影響は解重合反應にもせよ側鎖の置換反應にもせよ相當の意味を有するであらうことは豫想されるのであるが、大體の傾向を察知するためにこの様な問題に示唆を與へる様な筆者の手近にある若干の反應例を掲げて見よう。

(1) ポリスチロールの酸素又は過酸化物による分解反應

空氣の流通下にポリスチロールをベンゼン溶液中に溫度 150~200°C に上昇せしめその重合度低下を粘度の測定によつて追求すれば次の如き結果が得られて居る。

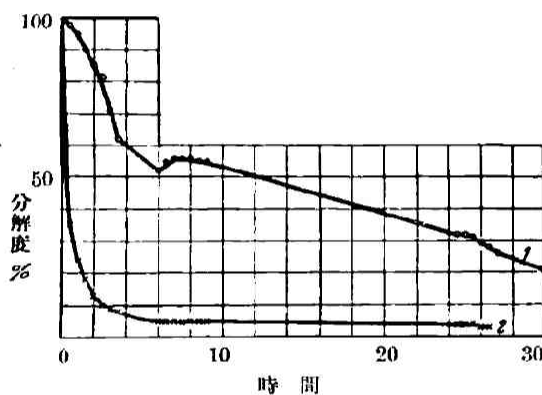
ポリスチロールを 1.0 g d-mol ベンゼン溶液とし空氣の下で 200°C で二時間加熱すれば平

均分子量各 2500, 3000, 5000 のものの比粘度 η (20°C) は夫々 0.74 より 0.48, 1.08 より 0.71, 1.58 より 1.01 に低下した。

この比粘度が分子量に比例するものと假定すれば解重合した結果は大體原試料の重合度に比例して居り大體の解重合反応はこの條件に於ては略平行に進行する如くであるが Staudinger は之を動力學的に論ずることはして居らない。

(2) ポリスチロールの臭素による分解

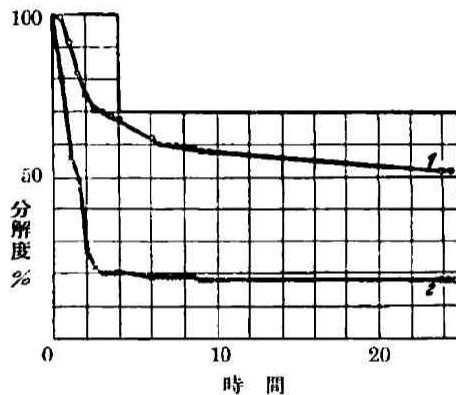
H. Staudinger 及び K. Frey¹⁹ によれば重合度の高いポリスチロールは臭素の作用によつて分解を受けるがヘミコロイド状のものは反応によつて鎖の長さに變化がないことが見出されて居るが臭素の添加速度の測定は報ぜられて居らぬ。この解重合反応は一種の光化学反応であることが知られて居り解重合の速度は次の圖の様である¹⁹。



第 1 圖

分子量約40,000のポリスチロールの臭素による分解(0.1gd-mol CCl_4 溶液0°C)

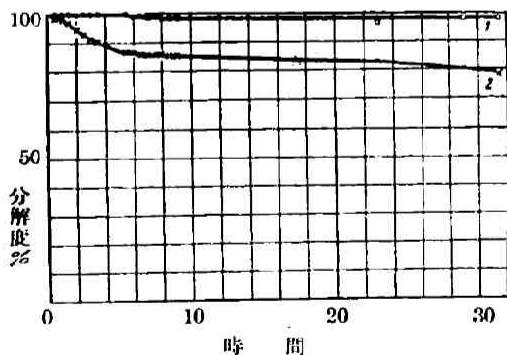
1) 暗處 2) 明處



第 2 圖

分子量約180,000ノポリスチロールの臭素による分解(0.1gd-mol CCl_4 溶液0°C)

1) 暗處 2) 明處



第 3 圖

分子量23,000のポリスチロールの臭素による分解(0.5 gd-mol CCl_4 溶液, 0°C)

1) 暗處 2) 明處

上圖によれば重合度小なるほど反應速度は小であるといふ結果になる。然し之等は反應動力學的な興味のもとに行はれた勞作でないために統一ある理論への發展には材料不足の觀があり一つの暗示を與へるに止まるものである。

III 分子の形態或は立體的構造の問題

均一系の化学反応を其の立體化学的な特性を規定することなしに單なる球狀の粒子と假定して反應速度を論ずる試みは低分子の反應に於てはしばしば成功して居る處である。

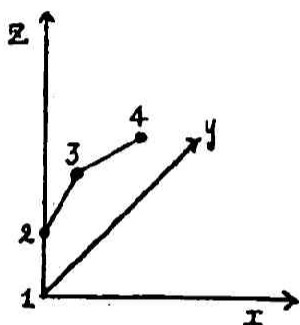
しかし高分子の物に於てはこの様な因子は重大なる關係を有することは自明であるがこの分子の形狀の問題が今日迄如何に取扱はれて居るであらうか²⁾。

高重合體の構造の研究に X 線を使用した一派の過去の一解釋として小基礎分子説 (Theorie

der kleine Baustein) を生じ高重合體は副原子價的な結合によつて成立するものとなす考へ方に對し¹⁵⁾ H. Staudinger 一派は低重合度のパラフィン系化合物及びポリスチロールに關して其の粘度は鎖の長さによつて規定せられるといふ事實から主原子價で結ばれた非常に長い棒状の曲らない巨大分子の觀念を引き出して來たのである。

然るに餘り高くもない重合度の物に於て 實證せられた粘度則が高重合體に迄適應するや否やに關して周知の様な疑問が起された。

例へば Werner Kuhn¹⁶⁾ は分子の形態を統計的に計算することによつて本問題を理論的に解決しやうとした。彼は先づ鎖状構造が均一な或は交互に現はれる結合によつて成立するものと考へ第4圖に於て結合 1 (或る基礎分子を繋ぐ主原子價結合の位置) を坐標軸の原点におき結合 1 より 2 迄即ち一つの基礎分子の方向を Z 軸に重ねるときは原子價角のために 2-3 即ち次の基礎分子の方向は最早 Z 軸に合致せず更に 3-4 迄 Z 軸に對してなす角は又異なるべきであると思へる。この様にして S-番目の結合に進めば最早 S-S+1 の鎖の方向は 1-2 の方向を基にして豫見することが出来なくなるであらう。全體の鎖の目



第 4 圖

數を Z とすれば $\frac{Z}{S} = N$ 個の斷片に分ち考へる事が出来る譯でこの N 個の斷片は各々前の斷片とは方向が無關係となる。この様な不規則な個々の斷片の連なりが全體の錯雜した形態を作ると考へる。

N 個の斷片は平均して A なる長さを有するとすれば長さ A の棒だけ前進すれば次の進路を何れの方角に取るべきかを骰子を振つて決定するといふ風な問題を解けばよいこととなり與へられた場合に於て A や S が如何なる値を取るかは原子價角、自由な伸張度の程度、及び鎖を形成する個々の基礎分子の間の正常な距離(圖に於て 1-2 の距離) 等に關係する。後者を L で示すと A , L , S 及び原子價角 β の間には完全な伸張度がある場合には

$$A^2 = S \cdot L^2 \frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta}$$

なる關係がある。この様な條件から彼の計算した處の結論として擧げ得ることは、不規則にもつれた糸状分子の確からしい外面は強く歪んだ楕圓體であつて其軸は大約 6:2.3:1 の比をなす事、及びもつれた糸状分子は糸状分子の個々の部分の固有體積が無視し得る場合に於ては \sqrt{Z} (Z は重合度と考へてよい) に比例して増大する體積を有し従つて比粘度は $1/\sqrt{Z}$ に比例して増大するであらう事、糸状分子の個々の部分が體積を要求するものと思へば、“もつれ” は之のために體積を増大するから此の事によつて粘度が少くとも部分的には Z に正比例して増加するといふ。Staudinger の假定を部分的に説明し得ることである。

Werner Kuhn のこの取扱ひ方の一例は粘度則の統計學的な説明乃至は反駁を主眼とするものであつて反應動力學的な事實との關係は記述されて居ないが他日高分子化合物の動力學的なデータが集積された暁に之を理論的に解釋する上に參考となるものであらう。そして結局この結論からは Staudinger の假定する様な簡單な關係は得られて居ないのである。

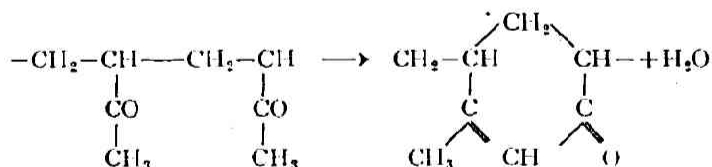
尚ほ夫等の糸状分子の分子領域は主原子價の鎖の特定の位置に於ける荷電の不均一な配分によつて増大し條件は更に複雑なものになる。又同一の鎖に於ける分子領域の影響の外に同

じ理由による他の多数の糸状分子も互に干渉を示して来て、特定の場合には一つの集團の形成を惹起する事があり遂には會合に迄至り一つの凝集體の間には靜電氣的性質と分散效果に關係する要素とが明瞭に區別出来る事がある。この様な高分子化合物のミセル構造の假定は、その副原子價的な力の破開を意味する夫等の溶解の過程の考察には特に考慮しなければならぬ所である²⁾。一方高分子の溶液に就て纖維の X 線圖型に現はれたと同様の連鎖の平行な配列が得られたといふ事實が近く K. Hess¹⁷⁾ と J. Gundermann によつて明かにせられた。この論文は別に定量的に鎖の長さ形狀に迄立入つて論ぜられたものではないけれども少くとも細流をなした流動狀態に於ては Staudinger 等の棒状分子の考へ方が成立する様に見え溶液の滲透壓の測定が高分子化合物に迄適用せられる様になり^{18) 19)} 其等の測定値の或ものは Staudinger 粘度則からするものと實驗誤差の範圍で一致する事實は、一見奇異な曲らない棒状の巨大分子説は結果から見て正しい様に考へさせるのである。要するにその様な長分子の溶液中に於ける舉動に關しては夫等の粘度の特異性の分子力學的な説明の問題と相關聯して其の本質の探究は今後の問題であるとともにその反應速度論的なデータも亦之の解決に貢獻する所が大きいと考へられる。

IV 分子内反應の問題

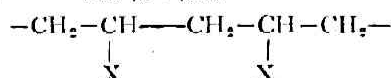
一つの直鎖状高重合體の置換基相互の分子内反應有りとなればその様式は如何なるものであるかといふ問題を一般的に論ずる事は今日の所困難な様であるが例へば Paul J. Flory²⁰⁾ の述べる所によれば或種の重合體に於て多くの X なる基を有するとしこの隣接した 2 個の X が相互に縮合するか又は他の分子と縮合する性質のものである場合には全く任意に 2 個の X が反應するものとすれば反應に干與した基の間に挟まれた X は屢々未反應の儘取殘される事が考へられる。この反應に干與しない基の全體に對する率を其の構造式によつて統計的に算出すれば實驗結果と一致する理論數が得られたといふ。

この様な例として Marvel 及び Levesque²¹⁾ が示した様なポリメチルヴィニールケトンに 300°C 附近に加熱すれば一方の置換基のカルボニル基が次の置換基と反應して水を遊離すること次式の如くであると考へられる。



故に若し反應が規則的に進行するものとすれば 2 個のカルボニル基毎に一分子の水が失はれる理であるが之を定量すれば理論數の 85% となる。又 Marvel 及び Sample はポリヴィニールクロライドに亜鉛を作用せしめて鹽素を除去すればシクロプロパンを含むと推量される飽和物質を生じると云ふがハロゲンの除去は量論的には行はれない。この事は若干の孤立した置換基 X が生じた事を暗示するものであるといふ。之の様な場合の統計的な考へ方の一例として Paul J. Flory の記述を次に抄述する。

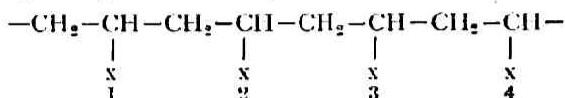
先づポリヴィニール化合物の様な



の如く 1,3 の位置に置換基 X を有するものに於ては或未反応の X が之と隣る X 以外の遠隔の X と反応することは炭素原子 6 個以上の環の形が形成し難いといふ理由から無視する事が出来る。(之に類する言説は W. H. Carothers の論文¹⁾中にもなされて居る。

相隣る置換基間の反応の確率が相等しく且つ置換基の状態に無関係であるとする。

先づ一分子は N 個の基礎分子を含み相互に 1,3 の位置に N 個の X を有する重合分子を考へる。反応終了後における未反応の X の平均数を 1 分子につき S_n とすれば明かに $S_0=0, S_1=1, S_2=0, S_3=1$ となる。今次の如く



$n=4$ の場合には 1-2, 2-3, 3-4 三組の内何れか一組が反応するとし若し 1-2 又は 3-4 が反応すれば未反応基は $n=2$ の場合が 2 個あるのと同様になるが 2-3 が反応すれば $n=1$ の場合が 2 個あるのと同様であるから

$$S_4 = (2S_2 + 2S_1)/3$$

$n=5$ の場合には

$$S_5 = (2S_3 + 2S_2 + 2S_1)/4$$

$$S_n = \frac{2}{n-1} (S_1 + S_2 + \dots + S_{n-2})$$

今 $S_n - S_{n-1} = A_n$ と置けば

$$(n-1) A_n = S_{n-2} - A_{n-1}$$

$$(n-2) A_{n-1} = S_{n-3} - A_{n-2}$$

邊々相減じて

$$A_n - A_{n-1} = \frac{-2}{n-1} (A_{n-1} - A_{n-2})$$

或は

$$A_n - A_{n-1} = \frac{(-2)^{n-1}}{(n-1)!} (A_1 - A_0)$$

$$S_0, S_1, S_2 \text{ より } A_1=1, A_2=-1$$

$$A_2 - A_1 = -2 (A_1 - A_0) = -2$$

$$A_1 - A_0 = 1$$

$$A_n = 1 - \frac{2}{1!} + \frac{4}{2!} - \frac{8}{3!} + \dots + \frac{(-2)^{n-1}}{(n-1)!}$$

之は $n=\infty$ のときは $1/e^2$ の展開式と一致する。

高分子物質に於ては n が非常に大きいから

$$S_n \cong n A_n$$

$$= n/e^2$$

則ち未反応基の数は近似的に $1/e^2 = 0.1353 = 13.53\%$ となる。この値は前述のポリメチルヴィニールケトン²⁾の實驗結果と比較すると可成りよく一致するといふのである。

次に不規則な構造を有する重合體の場合には未反応置換基の数は反応が、1,2; 1,3; 1,4 の結合以外には起らぬと假定すれば計算が可能である。今 1,4 の結合は炭素原子の 7 個の環式

結合が立體化学的に起り難いといふ事實を考慮に入れて之を問題外とすれば問題は次の三つの場合に分ち考へる事が出来る。

- 1) 1,2 及び 1,3 の結合が同速度で行はれる場合。
- 2) 1,2 の結合が 1,3 の結合に比して甚だ速かである場合。
- 3) の結合反応が 1,2 の結合の反応に比して甚だ速かである場合。

各の場合の彼の計算によれば之の様に考へた重合物の分子内反応に於て未反応の僅残る置換體の数は $1/2e = 0.1840 = 18.40\%$ となる。

之によつて 1,3 の規則正しい構造をなすか或は不規則な構造をなすかを區別する方法が與へられたと主張するのである。本引用論文によれば分子内に反応が起る様な條件に於ては其の構造により結果に如何なる差異があるかを理論づけ得たものであつて高分子物質の置換基の關與する反應の考察には参考とすべき處であると考へられる。尙本論文に於ては Werner Kuhn の様な分子の“もつれ”の觀念は入つて居らず直鎖狀の構造に於て遠隔の基礎分子同志の交渉はないものとして理論を進め得たことは注目に値する様に思はれる。

(旭ペンベルグ絹絲株式会社大津工場)

引用文献

- | | |
|--|--|
| 1) W. H. Carothers, <i>Chem. Rev.</i> , 8 , 353 (1931). | 11) A. Skrabal, <i>Z. physik. Chem.</i> , A 185 , 398 (1939). |
| 2) J. Löbering, <i>Kolloid. Beih.</i> , 50 , 235 (1939). | 12) A. Skrabal, <i>Chem. Zent.</i> , 109 , Bd. I, 4600 (1938). |
| 3) A. Skrabal, <i>Z. Elektrochem.</i> , 43 , 309 (1937). | 13) H. Staudinger, " <i>Hochmolekularen Organischen Verbindungen</i> ", 164. |
| 4) M. Wadano, K. Trogus und K. Hess, <i>Ber.</i> , 64 , 174 (1934). | 14) H. Staudinger und K. Frey, <i>Ber.</i> , 62 , 2912 (1929). |
| 5) A. Skrabal und R. Leutner, <i>Chem. Zent.</i> , 108 , Bd. II, 1766 (1937). | 15) 朝日奈貞一, 有機分子化合物, 58頁. |
| 6) K. Freudenberg und Mitarbeitern, <i>Ber.</i> , 54 , 770 (1921); 65 , 1179 (1932); 66 , 19 (1933); 68 , 2070 (1935); 69 , 1258 (1936); <i>Trans. Farad. Soc.</i> , 32 , 74 (1935). | 16) Werner Kuhn, <i>Kolloid. Z.</i> , 68 , 2 (1934). |
| 7) J. Löbering und A. Fleischmann, <i>Ber.</i> , 70 , 1713 (1937). | 17) K. Hess und J. Gundermann, <i>Ber.</i> , 70 , 1800 (1937). |
| 8) Staudinger, <i>Ber.</i> , 60 , 1782 (1927). | 18) H. Staudinger, <i>Ber.</i> , 68 , 2320 (1935). |
| 9) W. H. Mc. Dowell and W. O. Kenyon, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 62 , 415 (1940). | 19) A. Dobry, <i>Kolloid. Z.</i> , 81 , 190 (1937). |
| 10) Lee und Sakurada, <i>Z. physik. Chem.</i> , A 184 , 268 (1939). | 20) Paul J. Flory, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 61 , 1518 (1939). |
| | 21) Marvel and Levesque, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 60 , 280 (1938). |

猶上記の内一、二は纖維素文獻集に譯文の掲載があり筆者の通讀に便せられた、譯者に敬意を表する。